

**MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**  
DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



1c621 U.S. PRO  
09/848404  
05/04/01

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per Invenzione Industriale

N. MI2000 A 001024

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, li .....

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

*[Handwritten signature]*

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

## A. RICHIEDENTE (I)

AUSIMONT S.p.A.

1) Denominazione

Residenza

MILANO

codice

0000003297500159

2) Denominazione

Residenza

codice

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome

SAMA DANIELE

cod. fiscale

0000010441370151

denominazione studio di appartenenza

SAMA PATENTS

via

G.B. MORGAGNI

n.

2

città

MILANO

cap

20129

(prov)

MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n.

città

cap

(prov)

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci)

gruppo/sottogruppo

Uso di derivati (per)fluoropolieterei nel trattamento di substrati a bassa  
energia superficiale.

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐NO ☐

SE ISTANZA: DATA

/

/

/

N° PROTOCOLLO

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1)

VISCA MARIO

3)

2)

4)

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1)

2)

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1)

2

PROV

n. pag.

16

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

Doc. 2)

1

PROV

n. tav.

1

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3)

1

RIS

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

Doc. 4)

1

RIS

designazione inventore

Doc. 5)

1

RIS

documenti di priorità con traduzione in italiano

Doc. 6)

1

RIS

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7)

1

nominativo completo del richiedente

B) attestati di versamento, totale lire

TRECENTO SESSANTACINQUEMILA=

obbligatorio

COMPILATO IL

10/05/2000

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

P. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUA SI/NO

NO

SAMA PATENTS (Daniele Sama)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2000A 0001024

Reg. A.

L'anno millenovecento

DUEMILA

DIECI

del mese di

MAGGIO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE



L'UFFICIALE ROGANTE  
CORTONESI MAURIZIO

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M/2000A/001024

REG. A

DATA DI DEPOSITO

10/05/2000

AF 2280/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

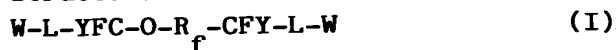
/ /

## D. TITOLO

Uso di derivati (per)fluoropolieterei nel trattamento di substrati a bassa energia superficiale.

## L. RIASSUNTO

Uso per migliorare le proprietà di idro- ed oleo-repellenza di substrati a bassa energia superficiale di derivati mono- e bifunzionali (per)fluoropolieterei aventi struttura:



in cui:

L è un gruppo organico di collegamento  $-CO-NR'-(CH_2)_q-$ , con  $R'=H$  o alchile C1-C4;

q è compreso tra 1 e 8;  $Y=F$ ;  $XXX CF_3$ ; W è un gruppo  $-Si(R_1)_{1\text{ alfa}}(OR)_{2\text{ alfa}}(OR)_{3\text{ alfa}}$  con  $\text{alfa}=0,1,2$ ,  $R_1$  ed  $R_2$  uguali o diversi tra di loro sono gruppi alchilici C1-C6,

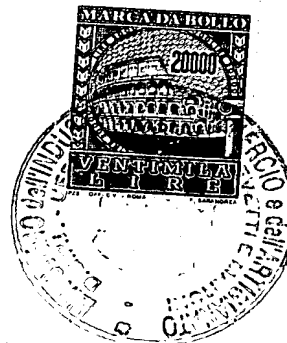
gruppi arilici C6-C10, alchil-arili o arili-alchili C7-C12;

$R_f$  ha un peso molecolare medio numerico compreso tra 200 e 5.000 e comprende

unità ripetitive aventi almeno una delle seguenti strutture:  $(CFXO)$ ,  $CF_2CF_2O$ ,

$(CF(CF_3)CF_2O)$ ,  $(CF_2CF(CF_3)O)$ , dove  $X = F, CF_3$ .

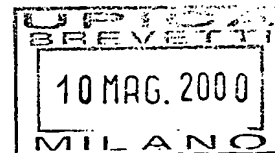
## M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,  
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

\* \* \* \* \*



La presente invenzione riguarda l'uso di specifici prodotti (per)fluoropolieterei per migliorare le proprietà superficiali di idro- ed oleo-repellenza di substrati a bassa energia superficiale, cioè substrati che sono già di per sé difficilmente bagnabili sia dall'acqua che da idrocarburi e che si vogliono rendere ancora meno bagnabili. Questa minore bagnabilità può essere ad esempio utilmente sfruttata per aumentare la resistenza alla penetrazione di liquidi (ad esempio acqua o idrocarburi) in membrane o in setti porosi costituiti da substrati a bassa energia superficiale, quali ad esempio fluoropolimeri, in particolare politetrafluoroetilene (PTFE).

Per substrati "a bassa energia superficiale" si intendono in generale tutte le superfici con tensione critica di bagnamento inferiore a 40 mN/metro; in particolare rientrano in questa classe i polimeri fluorurati, ad esempio il PTFE.

E' noto nell'arte che materiali a bassa energia superficiale sono utilizzati nella preparazione di membrane porose e non porose, impiegate ad esempio per separare miscele gassose o per filtrazione di liquidi/gas. Per queste utilizzazioni viene richiesta una migliorata resistenza alla bagnabilità delle membrane ed alla penetrazione dei liquidi, sia a base



acquosa che idrocarburica. E' noto il trattamento di superfici mediante (per)fluoropolietteri con terminali non reattivi, in particolari perfluoroalchilici. Questo trattamento porta ad una minore bagnabilità, tuttavia presenta l'inconveniente di una insufficiente permanenza degli effetti del trattamento, dovuto alla facilità di migrazione e/o rimozione dell'agente trattante.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato che questo problema tecnico può essere risolto utilizzando particolari (per)fluoropolietteri come di seguito definiti.

Costituisce un oggetto della presente invenzione l'uso per migliorare le proprietà superficiali di idro- ed oleo-repellenza di substrati a bassa energia superficiale aventi tensione critica di bagnamento inferiore a 40 mN/metro, di derivati mono- e bifunzionali (per)fluoropolietteri aventi le seguenti strutture:



in cui:

L è un gruppo organico di collegamento  $-CO-NR'-(CH_2)_q-$ , con  $R'=H$  o alchile  $C_1-C_4$ ; q è un intero compreso tra 1 e 8, preferibilmente 1-3;

$Y=F, CF_3$ ;

W è un gruppo  $-Si(R_1)_\alpha(OR_2)_{3-\alpha}$  con  $\alpha=0,1,2$ , preferibilmente



$\alpha=0,1;$

$R_1$  ed  $R_2$  uguali o diversi tra di loro sono gruppi alchilici  $C_1-C_6$ , eventualmente contenenti uno o più O eterei, gruppi arilici  $C_6-C_{10}$ , alchil-arili o arili-alchili  $C_7-C_{12}$ ;

$R_f$  ha un peso molecolare medio numerico compreso tra 200 e 5.000, preferibilmente tra 300 e 2.000 e comprende unità ripetitive aventi almeno una delle seguenti strutture, disposte statisticamente nella catena:

$(CFXO)$ ,  $(CF_2CF_2O)$ ,  $(CF(CF_3)CF_2O)$ ,  $(CF_2CF(CF_3)O)$ ,

dove

$X = F, CF_3;$

In particolare  $R_f$  può avere una delle strutture seguenti:

1)  $-(CF_2O)_{a'}-(CF_2CF_2O)_{b'}$

con  $a'/b'$  compreso tra 0,5 e 2, estremi inclusi,  $a'$  e  $b'$  essendo numeri interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato;

2)  $-(C_3F_6O)_r-(C_2F_4O)_b-(CFXO)_t$

con  $r/b = 0,5-2,0$ ;  $(r+b)/t$  è compreso fra 10-30,

$b$ ,  $r$  e  $t$  essendo interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato,  $X$  ha il significato sopra indicato;

3)  $-(C_3F_6O)_r-(CFXO)_t$

$t'$  potendo essere 0;

quando  $t'$  è diverso da 0 allora  $r'/t' = 10-30$ ,

$r'$  e  $t'$  essendo interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato;  $X$  ha il significato sopra indicato;

Nelle formule sopra indicate:

- (C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O) - può rappresentare unità di formula

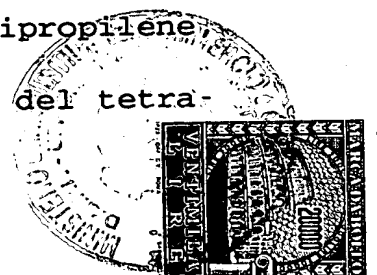
- (CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O) -      e/o      - (CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)O) -

Nella struttura (II) in cui Rf è monofunzionale, l'altro terminale è di tipo T-O-, dove T è un gruppo (per)fluoroalchilico scelto tra: -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -CF<sub>2</sub>Cl, -C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl, -C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>Cl; opzionalmente uno o due atomi di F, preferibilmente uno, potendo essere sostituiti da H.

Si possono usare anche miscele dei composti (I) e (II) sopra indicati. Si possono utilizzare generalmente rapporti in peso tra i composti (I) e (II) compresi tra 100:0 e 5:95.

Come composti (per)fluoropolieterei di struttura (I) e (II) si utilizzano preferibilmente nella presente invenzione quelli in cui  $R_f$  ha struttura (3). E' stato inaspettatamente trovato che valori migliorati di idro- ed oleo-repellenza si ottengono quando si utilizzano i composti di formula (I) con  $R_f$  avente struttura (3). Si possono utilizzare miscele di questi composti preferiti (I) e (II) con  $R_f$  di struttura (3).

Come detto, per substrati a bassa energia superficiale si intendono in generale tutte le superfici con tensione critica di bagnamento inferiore a 40 mN/metro. In particolare rientrano in questa classe i polimeri fluorurati, ad esempio il PTFE. Altri esempi di questi substrati a bassa energia superficiale sono le poliolefine, ad esempio polietilene, polipropilene, elastomeri poliolefinici, copolimeri termoplastici del tetra-



fluoroetilene, omopolimeri e copolimeri termoplastici del vinilidenfluoruro o del clorotrifluoroetilene, ecc.

I fluoropolieterei bifunzionali di formula (I) sono ottenibili con processi ben noti nell'arte, si vedano ad esempio i brevetti seguenti qui incorporati integralmente per riferimento: USP 3.847.978 ed EP 374.740 per la preparazione dei prodotti con terminali acidi di tipo -COF. Il terminale silanico di formula (I) può essere ottenuto per trasformazione del -COF in estere -COOR dove R= alchile, preferibilmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, e successiva reazione dell'estere secondo i procedimenti ad esempio indicati nel brevetto USP 3.810.874. In particolare, si vedano i brevetti US 5.714.637, US 4.094.911, US 4.818.619. Per incrementare il contenuto di bifunzionali acidi si può trattare il cheto-acido descritto nel brevetto US 3.847.978 con basi ottenendo una miscela di acidi carbossilici e polieterei a terminali -CF<sub>2</sub>H. Se si vuole ottenere il derivato bifunzionale di formula (I) puro, si possono effettuare ulteriori stadi di purificazione, ad esempio distillazione o cromatografia.

I prodotti monofunzionali di formula (II) sono ottenibili secondo i metodi indicati nel brevetto EP 374.740, e successiva trasformazione dei gruppi -COF in terminali silanici secondo gli stessi metodi sopra indicati per i prodotti bifunzionali di formula (I).

I prodotti (per)fluoropolieterei dell'invenzione possono essere facilmente applicati ai substrati superficiali tramite



brushing, spraying, padding impiegando formulazioni comprendenti acqua e/o solventi a basso impatto ambientale.

I derivati (per)fluoropolieterei dell'invenzione possono essere formulati in formulazioni comprendenti solventi o miscele acqua/solvente. Solventi, o miscele di solventi, preferibilmente polari, adatti allo scopo possono essere scelti tra le seguenti classi: alcoli alifatici aventi da 1 a 6 atomi di carbonio; glicoli alifatici aventi da 2 a 8 atomi di carbonio, aventi eventualmente un idrossile esterificato; chetoni od esteri aventi da 3 a 10 atomi di carbonio, ecc. Possono essere altresì impiegate miscele solvente/acqua, quali, ad esempio, miscele chetone/acqua oppure alcool/acqua in rapporti compresi tra 10:90 e 90:10 in volume.

Nelle formulazioni sopra citate la concentrazione dei (per)fluoropolieterei di formula (I) e (II) è generalmente compresa tra 0,1 e 30% in peso con una quantità di prodotto (per)fluoropolietereo applicato alla superficie del substrato compresa tra 0,1 e 20 g/m<sup>2</sup>, in dipendenza della porosità del materiale trattato.

Per ottenere i risultati migliori è preferibile che il solvente polare sia associato ad una piccola quantità di acqua, generalmente tra 100 ppm e 10% in peso, eventualmente in presenza di un catalizzatore di silanizzazione. In alternativa, si può utilizzare un ciclo di trattamento termico per favorire la reticolazione del prodotto di struttura (I) o (II)



applicato.

Per favorire l'eliminazione del solvente presente nelle porosità dopo l'applicazione delle formulazioni comprendenti i composti dell'invenzione di struttura (I) e (II), può seguire un ulteriore trattamento termico della superficie trattata a temperatura compresa tra 60 e 150°C.

La presente invenzione verrà meglio illustrata dai seguenti esempi, i quali hanno funzione puramente indicativa ma non limitativa della portata dell'invenzione stessa.

#### ESEMPI

##### Caratterizzazione

##### Misura dell'angolo di contatto

Le misure di angolo di contatto sono state effettuate su piastrine di PTFE sinterizzato di dimensione 1 cm X 1,5 cm e spessore di 1,1 mm. E' stata misurata la forza per unità di lunghezza agente sulla lastrina in funzione della profondità di immersione.

Le misure sono state effettuate alla temperatura di 25°C e ad una velocità di immersione pari a 6 mm/min in uno strumento per la misura dell'angolo di contatto dinamico.

L'angolo di contatto è stato determinato dalla pendenza media della retta corrispondente all'immersione del campione (angolo di contatto avanzante  $\theta$ ).

Le misure sono state effettuate in acqua per valutare l'idro-repellenza ed in n-esadecano per valutare l'oleo-repel-

lenza. L'angolo di contatto è riportato come media dei valori ottenuti in 4 cicli consecutivi di bagnamento.

#### Esempio 1 (di confronto)

Come substrato a bassa energia superficiale è stato utilizzata una piastrina di PTFE avente le dimensioni sopra indicate. Detta piastrina non è stata sottoposta ad alcun trattamento volto a conferire proprietà di idro- ed oleo-repellenza.

E' stato misurato l'angolo di contatto dinamico con il metodo sopra descritto immergendo la piastrina in acqua ed in un olio idrocarburico (n-esadecano). Le misure dell'angolo di contatto sono riportate in tabella 1 per l'acqua ed in Tabella 2 per il n-esadecano.

#### Esempio 2

Viene utilizzato un silano perfluoropolietereo (PFPE) monofunzionale avente la struttura sotto riportata:



in cui  $p=2-5$ ,

Il prodotto perfluoropolietereo sopra indicato viene formulato alla concentrazione dello 0,1% in peso in una soluzione comprendente 95 parti in peso di isopropanolo, 4 parti di acqua, ed 1 parte di acido acetico come catalizzatore di silanizzazione. La formulazione viene applicata per dipping sulla piastrina di PTFE avente le dimensioni sopra indicate. Dopo essiccamento/reticolazione in stufa a 100°C per 1 ora, si misura l'angolo di contatto dinamico. I risultati sono riportati



02 ✓

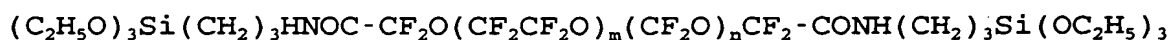
in tabella 1 per l'acqua.

Una formulazione comprendente gli stessi quantitativi di acqua, isopropanolo ed acido acetico, ma avente una concentrazione di prodotto perfluoropolietereo pari a 1% in peso è stata utilizzata per la misura dell'angolo di contatto dinamico  $\theta$  con il n-esadecano.

I risultati sono riportati in Tabella 2.

### Esempio 3

Viene utilizzato un silano perfluoropolietereo (PFPE) bifunzionale avente la struttura sotto riportata:



in cui  $n=2-4$ ,  $m=3-8$ .

Con questo prodotto si preparano le formulazioni con le stesse concentrazioni dell'esempio 2 e si applicano allo stesso substrato di PTFE dell'esempio 1. Le misure dell'angolo di contatto sono riportate in Tabella 1 per l'acqua ed in Tabella 2 per il n-esadecano.

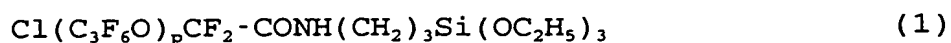
### Esempio 4

Una formulazione comprendente gli stessi quantitativi di acqua, isopropanolo ed acido acetico dell'esempio 2, con una concentrazione pari all'1% in peso di una miscela dei composti perfluoropolieterei impiegati nell'esempio 2 e nell'esempio 3 in un rapporto in peso 80/20 rispettivamente. La miscela viene applicata allo stesso substrato di PTFE degli esempi precedenti. I risultati relativi all'angolo di contatto con n-esadeca-

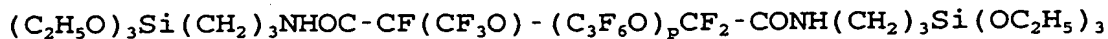
no sono riportati in Tabella 2.

### Esempio 5

Si preparano due formulazioni comprendenti gli stessi quantitativi di acqua, isopropanolo ed acido acetico dell'esempio 2, aventi una concentrazione di 0,1% e 1% in peso rispettivamente di una miscela dei seguenti composti perfluoropolieterei:



in cui  $p=2-5$ ,



in cui  $p=2-4$  (2)

in rapporto in peso 80/20 rispettivamente.

La miscela viene applicata allo stesso substrato di PTFE degli esempi precedenti. Le misure dell'angolo di contatto sono riportate in Tabella 1 per l'acqua ed in Tabella 2 per il n-esadecano.

Dai risultati di Tabella 1 e 2 si deduce che il trattamento con tutti i perfluoropolieterei dell'invenzione aumenta l'angolo di contatto tra la superficie di PTFE e l'acqua come pure l'angolo di contatto tra la superficie di PTFE ed il n-esadecano. L'esempio 5 conferma l'effetto sorprendentemente migliorativo dovuto al trattamento con una miscela costituita da prodotti bifunzionali aventi struttura (I), in cui la catena fluorurata  $R_f$  ha struttura (3), e da un prodotto monofunzionale in cui  $R_f$  ha la stessa struttura. L'effetto è ancora

più sorprendente se si considera che l'esempio 4, dove si utilizza una miscela di un prodotto bifunzionale avente  $R_f$  di struttura (1) con un prodotto monofunzionale avente  $R_f$  di struttura (3), porta ad un oleo-repellenza ridotta nei confronti del trattamento con il solo prodotto monofunzionale avente  $R_f$  di struttura (3) descritto nell'esempio 2.

TABELLA 1

	Concentrazione PFPE (% peso)	Angolo contatto dinamico $\theta$
Esempio 1 (Cfr.)	0	115
Esempio 2	0,1	126
Esempio 3	0,1	119
Esempio 4	-	-
Esempio 5	0,1	129

TABELLA 2

	Concentrazione PFPE (% peso)	Angolo contatto dinamico $\theta$
Esempio 1 (Cfr.)	0	57
Esempio 2	1,0	68
Esempio 3	1,0	68
Esempio 4	1,0	64
Esempio 5	1,0	73

## RIVENDICAZIONI

1. Uso per migliorare le proprietà di idro- ed oleo-repellenza di substrati a bassa energia superficiale aventi tensione critica di bagnamento inferiore a 40 mN/metro, di derivati mono- e bifunzionali (per)fluoropolieterei aventi le seguenti strutture:



in cui:

L è un gruppo organico di collegamento  $-CO-NR'-(CH_2)_q-$ , con  $R'=H$  o alchile  $C_1-C_4$ ; q è un intero compreso tra 1 e 8, preferibilmente 1-3;

$Y=F, CF_3$ ;

W è un gruppo  $-Si(R_1)_\alpha(OR_2)_{3-\alpha}$  con  $\alpha=0,1,2$ ,  $R_1$  ed  $R_2$  uguali o diversi tra di loro sono gruppi alchilici  $C_1-C_6$ , eventualmente contenenti uno o più O eterei, gruppi arilici  $C_6-C_{10}$ , alchil-arili o arili-alchili  $C_7-C_{12}$ ;

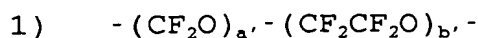
$R_f$  ha un peso molecolare medio numerico compreso tra 200 e 5.000, preferibilmente tra 300 e 2.000 e comprende unità ripetitive aventi almeno una delle seguenti strutture, disposte statisticamente nella catena:



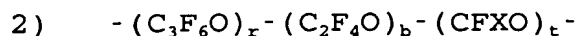
dove  $X = F, CF_3$ .

2. Uso secondo la rivendicazione 1 in cui  $R_f$  ha una delle strutture seguenti:



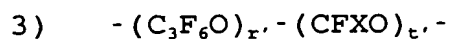



con  $a'/b'$  compreso tra 0,5 e 2, estremi inclusi,  $a'$  e  $b'$  essendo numeri interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato;



con  $r/b = 0,5-2,0$ ;  $(r+b)/t$  è compreso fra 10-30,

$b$ ,  $r$  e  $t$  essendo interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato,  $X$  ha il significato sopra indicato;



$t'$  potendo essere 0;

quando  $t'$  è diverso da 0 allora  $r'/t' = 10-30$ ,

$r'$  e  $t'$  essendo interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato;  $X$  ha il significato sopra indicato.

3. Uso secondo le rivendicazioni 1-2 in cui nella struttura (II) l'altro terminale è di tipo T-O-, dove T è un gruppo (per)fluoroalchilico scelto tra:  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $-\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}$ ,  $-\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$ ; opzionalmente uno o due atomi di F, preferibilmente uno, essendo sostituiti da H.
4. Uso secondo le rivendicazioni 1-3 in cui i composti (I) e (II) sono utilizzati in miscela.
5. Uso secondo le rivendicazioni 1-4 in cui i derivati perfluoropolieterei hanno formula (I) con  $R_f$  avente struttura (3).
6. Uso secondo le rivendicazioni 1-5 in cui i substrati a bassa energia superficiale sono scelti nel gruppo consi-



stente di:

politetrafluoroetilene, poliolefine, elastomeri poliolefinici, copolimeri termoplastici del tetrafluoroetilene, omopolimeri e copolimeri termoplastici del vinilidenfluoruro o del clorotrifluoroetilene.

7. Uso secondo le rivendicazioni 1-6 in cui i derivati (per)fluoropolieterei sono applicati ai substrati tramite brushing, spraying, padding.
8. Uso secondo le rivendicazioni 1-7 in cui i derivati (per)fluoropolieterei sono impiegati in formulazioni comprendenti solventi o miscele acqua/solvente.
9. Uso secondo la rivendicazione 8 in cui i solventi sono polari e sono scelti tra le seguenti classi:  
alcoli alifatici aventi da 1 a 6 atomi di carbonio; glicoli alifatici aventi da 2 a 8 atomi di carbonio, aventi opzionalmente un idrossile esterificato; chetoni od esteri aventi da 3 a 10 atomi di carbonio.
10. Uso secondo le rivendicazioni 8-9 in cui come miscele acqua/solvente si utilizzano miscele chetone/acqua oppure alcool/acqua in rapporto in volume compreso tra 10:90 e 90:10.
11. Uso secondo le rivendicazioni 8-10 in cui nelle formulazioni la concentrazione dei (per)fluoropolieterei di formula (I) e (II) è generalmente compresa tra 0,1 e 30% in peso.

12. Uso secondo le rivendicazioni 1-11 in cui la quantità di prodotto (per)fluoropolietereo applicato alla superficie del substrato è compresa tra 0,1 e 20 g/m<sup>2</sup>.
13. Uso secondo le rivendicazioni 1-12 in cui il solvente polare è associato ad acqua, opzionalmente in presenza di un catalizzatore di silanizzazione.
14. Uso secondo le rivendicazioni 1-12 in cui si utilizza un ciclo di trattamento termico per favorire la reticolazione.

Milano, 10 MAG. 2000

p. Ausimont S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



I,        ROSARIA CALDERARO

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,  
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on MAY 10, 2000 (No. MI2000 A 001024)

in the name of        AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

-----*Rosaria Calderaro*-----